

Permeable polyolefin porous film prepn. for filters etc. - by extruding mixt. of polyolefin and solvent-soluble plasticiser cylindrically through circular die and treating film obtd. with solvent

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 62223245	A	19871001	JP 8666857	A	19860325	198745	B
JP 94055850	B2	19940727	JP 8666857	A	19860325	199428	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 8666857 A (19860325)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 62223245	A		5		
JP 94055850	B2		4	C08J-009/26	Based on patent JP 62223245

Abstract:

JP 62223245 A

Prepn. comprises cylindrically extruding a mixt. consisting of 5-70 wt.% high molecular wt. polyolefin (A) with intrinsic viscosity measured in decalin at 135 deg.C of above 3 dl/g and 95-30 wt.% of solvent soluble plasticiser with a b.pt. above the m.pt. of (A) through a circular die for inflation moulding, and treating the obtd. film with solvent to remove (B) by extraction.

The polyolefin is homopolymer or copolymer of ethylene, propylene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-butene, 1-hexene, etc.. The plasticiser is paraffin waxes, capryl alcohol, lauryl alcohol, palmityl alcohol, stearyl alcohol, etc.. The solvent is heptane, hexane, ligroin, toluene, xylene, chloroform, etc. and methanol, ethanol, butanol, etc..

USE/ADVANTAGE - For filter, permeable films, etc., the film has excellent strength.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7319499

BEST AVAILABLE COPY

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-223245

⑤Int.Cl.
C 08 J 9/26
// B 29 C 55/28
B 29 K 23:00
105:04
B 29 L 7:00

識別記号 102
厅内整理番号 8517-4F
CES 8517-4F
7446-4F

④公開 昭和62年(1987)10月1日

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 透過性を有するポリオレフィン多孔膜の製造方法

⑥特願 昭61-66857

⑦出願 昭61(1986)3月25日

⑧発明者 青柳 槟城 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑨発明者 林 紀夫 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑩発明者 野田 宣夫 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑪出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑫代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

1 発明の名称

透過性を有するポリオレフィン多孔膜の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 1,350°Cデカリン中の極限粘度[η]が3dl/g以上の高分子量ポリオレフィン(A)5~70wt%と(A)の融点以上の沸点を有し、溶媒に可溶な可塑剤(B)5~30wt%の混合物を、環状ダイスを用いて筒状に押出してインフレーション成形することによりフィルムを得、得られたフィルムを溶媒で処理することにより成分(B)を抽出除去する事を特徴とする、透過性を有するポリオレフィン多孔膜の製造方法。

(2) 高分子量ポリオレフィン(A)の[η]が5dl/g以上である特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

(3) 可塑剤(B)が常温固形である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造方法。

(4) 高分子量ポリオレフィン(A)10~60wt%

と可塑剤(B)5~40wt%の混合物を用いる特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の製造方法。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はポリオレフィン透過性多孔膜の製造方法に関する。詳しくは、ポリオレフィン樹脂からなる、微細孔を有する透過性多孔質膜の製造方法に関する。更に詳しくは、高分子量ポリオレフィンとその可塑剤を押出機で混合しながら、インフレーション成形を行いフィルムを得、このフィルムから、可塑剤を抽出除去することにより透過性多孔膜を製造する方法に関する。

<従来の技術及びその問題点>

従来、ポリオレフィンの多孔膜は、例えば下記のような方法で作られている。

①樹脂に後で抽出除去可能な、たとえばパラフィンワックス、フィラーノ可塑剤、他のポリマーを混合し、シートを成形した後シート中の抽出可能物質を除去する方法。(特開昭55-

60337、53-16077、56-159128 等)

しかしながら、これらの方はは上記抽出可能物質を加える為に、安定して高速で成形出来ない、高透気で強度の高いフィルムを得る事が困難である、強度が低くもろいためにフィルムの（あるいはシート）の肉厚を薄くする事が出来ず、抽出するためには時間かかる等の欠点を有する。又強度を上げるために抽出除去した後のフィルムを延伸する方法も示されているが、延伸機を用いるために工程が複雑となり生産コストも大巾に上がつてしまうという欠点を有する。

他の方法としては、例えば②熱可塑性樹脂を溶融延伸し、得られたフィルムを更に延伸して更に熱処理を加えて、多孔膜とする方法（特開昭46-40119 等）があるが、この場合透気性を上げる事がむずかしい事、又一方向に非常に受け易い事、更には工程が複雑で生産性が上がらない等の欠点を有する。

<発明の目的>

本発明は、上記の様な従来法の欠点をなくし

この発明の特長を示すと次の通りである。

- ① 透気量は、気孔率に大きく依存するが、高分子量のポリオレフィンを使用する事により、多量に可塑剤を使用しても、安定した成形が出来る。従つて高い気孔率のフィルムを得る事が出来、高透気性を得る事が出来る。
- ② 高透気を得るためにはフィルムを薄くすることが一つの手段であるが高分子量のポリオレフィンを使用する為に薄くしても強度、あるいはタフさを確保する事が出来る。
- ③ ②の目的のために薄肉（具体的には200μ以下）のフィルムを得る手段としては各種の手段が考えられるが、本発明における様にインフレーション法で成形するとポリオレフィンポリマーの融点以上の温度で2軸方向に分子配向を起こすことが出来るので高透気で縦横の強度バランスのとれた薄肉フィルムを簡単な装置の構成で得る事が出来る。比較として、他の手段を用いた場合をいくつか示す。

a) Tダイ成形：薄肉のものを得るためにダ

簡単な工程で高速に高性能な多孔質透過程性フィルムを製造する方法を提供することを目的としたものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明の方法は、高分子量のポリエチレンと可塑剤を押出機を用いて混合しながら溶融体を押し出す段インフレーション成形を用いることにより、フィルムを得、そこから可塑剤を抽出除去することにより透過程性フィルムを得る方法に関するものである。

本発明の要旨は、Tダイでデカルイン中の極限粘度[η]が3 dL/g 以上の高分子量ポリオレフィン(A)5~70 wt%と(A)の融点以上の沸点を有し、溶媒に可溶な可塑剤(B)5~30 wt%の混合物を、環状ダイスを用いて筒状に押出してインフレーション成形することによりフィルムを得、得られたフィルムを溶媒で処理することにより成分(B)を抽出除去する事を特徴とする透過程性を有するポリオレフィン多孔膜の製造方法に存する。

イのクリアランスをせまくすると流動ムラ、肌荒れが発生し安定した成形が出来ない。

又、Tダイから出た組成物の溶融体を引き伸ばして薄肉化する場合一軸方向（引取方向）にだけしか延伸出来ないために、最終的に得られる透過程性多孔フィルムの孔がつぶれ透過程性が大巾に低下する。又強度も非常に異方性の大きいものとなる。

b) 融点以下の2軸延伸：上記で示した様なTダイ成形で得られたシートを融点以下の温度で2軸延伸すれば縱横の強度バランスのとれたフィルムを得る事が出来るが、本発明の様に高分子量のポリマーを素材とする場合は、孔のつぶれが大きくこの場合も透過程性が大巾に低下する。更に、この場合2軸延伸機も必要となり生産工程が複雑となる。

次に本発明の具体的な方法について以下詳細に説明する。

本発明に用いるポリオレフィンとしては、エ

チレン、プロピレン、 α -メチル- α -ベンゼン、 α -メチル- α -ブテン、 α -ブテン、 α -ヘキセン等のモノマーを重合して得られるポリマーあるいはこれらモノマーの共重合体である。その分子量を1,000でデカルン中の極限粘度[η]であらわすと、 $\eta = 0.5$ 以上好ましくは $\eta = 1.0$ 以上ものである。 $\eta = 0.5$ 未満であると下記に示す、可塑剤と混合して成形する際に非常に成形性が悪い。

可塑剤の役割は、1つには高分子量のポリマーの押出機での押出性あるいはインフレーション成形での成形性を改良する事、第2には後工程で抽出除去する事によりフィルムを多孔化し透過性をもたらす事である。この役割を考えると、可塑剤はポリオレフィンと相溶性が良く溶媒に可溶で抽出除去され易い事が要求される。可塑剤は常温で液状のものでも特別な装置を工夫すればポリマーと混合出来るが、ポリマーと混合する際にすべりが発生し易く混合が難かしいので、常温固形でポリオレフィンの触点以上の沸

次にインフレーション成形は、全く通常のポリエチレン等を成形する装置にポリオレフィンと可塑剤のドライブレンド物を供給する事により実施する事が出来る。但し、本発明者らが特開昭60-214146号で示した様に、供給部の一部を冷却して可塑剤の気化を防止したり、押出を2段式で行う事により混練効果を上げたりして安定な成形を行う事が出来る。

インフレーション成形では押出機で溶融混合した組成物を押出機先端に取り付けた環状ダイから、筒状溶融成形物として押出し、筒状体内部に空気を吹き込んで膨張させる事によりフィルムの薄肉化を実現するわけであるが、本発明に用いる組成物ではそのプロ-アシブ比(BUR)（筒状体の径/ダイの環状スリットの径）及びドロフト率(DR)（引取速度/押出速度）を大きく取る事ができ、その展開倍率(BUR×DR)は100倍以上にも達し、数μのフィルムも得る事が出来る。

本発明においては、得ようとする製品にもよ

点を有する可塑剤が適切である。具体的にはバラフィンワックス類、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、パルミテルアルコール、ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコールが最適である。

可塑剤の沸点はポリマーの触点より高いことが必要であるが、これは、成形時に可塑剤が気化してしまうと発煙による作業環境の低下、成形品中の気泡の発生等の不都合が生ずるためであり、好ましくは、可塑剤の沸点は使用するポリオレフィンの触点より10℃以上高いのが良い。

ポリオレフィンと可塑剤の混合割合は、ポリオレフィン5~70wt%（重量%）に対し可塑剤9.5~30wt%であり、より好ましくはポリオレフィン10~60wt%、可塑剤9.0~40wt%である。可塑剤量が、9.5%以上になると特にインフレーション成形の際の成形性が不良となり3.0%以下であると押出性の不良が発生、又高透気性も得られなくなる。

るが、通常、展開倍率4倍以上で成形するのが良い。又通常のポリエチレン等の成形と同様にエアーリングを設置して冷却する事により、より安定な成形性を得る事が出来る。

このようにしてインフレーション成形により得られたフィルムから可塑剤を抽出除去するが、たとえば可塑剤としてバラフィンワックス類を用いた場合は、ヘブタン、ヘキサン、リグロイン、トルエン、キシレン、クロロホルム等の常温で液状の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素又はそれらのハロゲン化物等の溶媒にフィルムを浸漬したり、該溶媒をフィルムに噴霧したりすること等により行なわれる。又ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール類はメタノール、エタノール、ブタノール等の低級アルコールに浸漬すること等により除去する事が出来る。更にこれら溶媒の濃度を上げて使用する事は抽出速度を早くする点でより好ましい。たとえばステアリルアルコールを可塑剤として用いた5.0%のフィルムでは、5.0%エタノ-

ル中に浸漬すれば10秒程度で抽出除去する事が出来るが100μシートでは、200秒ほどかかる。この事から厚肉シートを作成し可塑剤を抽出してから延伸して薄肉フィルムを得るよりも本発明の様に、もともと薄肉のフィルムを形成してから抽出した方が非常に生産効率が上がることが判る。

以上の様にして得られた多孔質の透過性フィルムは強度が高く、又継続のバランスが良い事、引張強度が高い事そして透気性が高いことから各種透過性フィルム、電池セパレーター等に使用する事が出来る。又、粒子(開孔)の分面性も優れておりミクロフィルターとしても使用出来る。

<実施例>

次に本発明を実施例をあげて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によつて限定されるものではない。本発明の明細書および実施例に示される諸物性は次の方法に従つて測定した。

ーションの成形条件は、DR(ドラフト比)=3.0、BUR(ブローアップレシオ)=3.0で実施した。成形は安定して行なわれた。得られたフィルムの平均厚さは、52μであつた。このフィルムを55℃のエタノールに15秒浸漬してステアリルアルコールを抽出除去した。抽出除去後白色の透過性多孔化フィルムを得た。

当該フィルムの物性はフィルム厚さ40μ、気孔率73%、透気度220cc/100cm²、引張強度縦150、横130kg/cm、引張強度縦52kg、横40kgでもつた。

比較例-1

実施例-1と同じ原料及び押出機を用い20mm押出機の先端に、巾20cmのTダイを設置して、以下のテストを行つた。

- 1) クリアランスを0.2mmにしてテストを行つたが、安定してシートを押出せ事が出来なかつた。
- 2) クリアランスを0.5mmに設定して、ドラフト率(DR)を上げたところDR=3.5で溶融

- ・空孔率例：(空孔容積/多孔化フィルム容積)×100
- ・透気度(cc/100cm²)：JIS-P-8117によりガーレー式デンソーメーターにより100cm²の空気の透気時間(秒)を測定した。
- ・引張強度(?)：JIS-P-8110に準拠して測定した。
- ・引張強度(kg/cm)：ASTM D-882に準拠

実施例-1

極限粘度(?)=1.3.5の高分子量ポリエチレンパウダー20wt%とステアリルアルコール80wt%をポリ袋中でドライブレンドしたブレンド物を40mm押出機に供給し押出機内で溶融混合し、更にこの混合物を溶融状態のまま30mm押出機に供給その先端に設置した。外径30mm、内径29mmの環状ダイスから樹脂温190℃で円筒状溶融成形物として押出し、この円筒状体内部に空気を吹き込んで、インフレーション成形を行つた。この際40mm押出機のホッパ下から供給部の半分の長さについて水冷ジャケットを用いて水冷を行つた。インフレ

体に破れが発生し始めた。即ちTダイ成形で100μ以下に薄肉化することは困難であつた。

比較例-2

比較例-1と同様にTダイ成形を行つた。ダイクリアランスは0.3mm、DR=3である。得られたフィルムの厚さは、170μであつた。当該フィルムを、エタノールで処理し、ステアリルアルコールを除去したが4分を費した。得られた透過性多孔化フィルムの物性は次の通りであつた。

フィルム厚さ154μ、気孔率56%、透気度830cc/100cm²

実施例-1に比較し気孔がつぶれ透気度が大幅に低下していることを示している。

比較例-3

比較例-2と同様にしてTダイ成形を行つた。ダイクリアランスは1.0mm、DR=1.0である。このシートを2軸延伸機を用いて120℃の温度で縦2倍、横2倍延伸を行い当該フィルムを実施例-1と同様に55℃エタノールに15分浸漬、ステアリルアルコールを抽出除去した。

得られた透過性多孔化フィルムの物性は次の通りである。フィルム厚さ3.2μ、気孔率52%、通気度380 sec/100cc、引張強度縦79、横78。

実施例-2

表-1に示すDR及びBURで成形する他は、実施例-1と同様の方法で透過性多孔膜を得た。その物性を表-1に示す。

表-1

	成形方法 DR/BUR	フィルム 厚さ (μ)	気孔率 (%)	通気度 sec/100cc	引張強度(Kg/cm)	
					縦	横
実施例-2						
(1)	11.1/5.1	5	68	10	270	250
(2)	5.9/4.8	10	69	15	210	170
(3)	3.2/1.9	22	75	30	110	100

実施例3～5、比較例4

表-3に示す材料を使用し、環状ダイスの内径を2.8mmとする以外は実施例-1と同様のインフレーション成形を行いその成形性をみた。

実施例-7については、50℃、ローへキサンにて可塑剤の抽出除去を行なつた。得られた透過性多孔化フィルムの物性を併せて表-3に示す。

表-3

	成形方法 DR/BUR	フィルム 厚さ (μ)	気孔率 (%)	通気度 sec/100cc	引張強度(Kg/cm)	
					縦	横
実施例-6 7 8						
6	3.0/2.1	144	56	140	110	85
7	4.5/2.5	76	63	75	175	150
8	3.5/2.5	100	60	110	310	260

<発明の効果>

本発明の方法によれば、高能率に気体透過性を有する多孔質のポリオレフィンフィルムを作ることが可能となり、しかも得られたフィルムは強度的に大変優れたものである。

例えばフィルター、透過性を必要とするフィルム用途、等に用いて大変好適なフィルムが得られる。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

但し、実施例5のポリプロピレンの押出温度は210℃とした。結果を表-2に示す。

表-2

	(A)ポリマー [%]	(B)可塑剤	混合比 (A)/(B)	成形性
比較例-6	高密度 ポリエチレン [%] = 2.1	ステアリル アルコール	50/50	不可～ダイスから出た溶融物の粘度が低すぎる。
実施例-3	” [%] = 6.3	”	40/60	良好
-4	” [%] = 13.5	パラフィン* ワックス	30/70	↑
-5	” [%] = 9.3	ポリプロピレン ステアリル アルコール	35/65	↑

* パラフィンワックスはドライアイスで冷却しながら、微粉砕したものを用いた。

実施例-6、7、8

実施例3、4、5で示した材料を用いてそれぞれ表-3で示した成形条件でインフレーション成形を実施した。該フィルムについて、実施例-6、7については50℃エタノールにて、実